

⑫ 公開特許公報(A) 平4-185796

⑪ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)7月2日

D 21 H 17/37

C 08 F 220/34

220/60

D 21 H 21/06

MMR

MNH

7242-4J

7242-4J

9158-3B D 21 H 3/38 101

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全9頁)

⑭ 発明の名称 紙の製造法

⑮ 特 願 平2-302660

⑯ 出 願 平2(1990)11月9日

⑰ 発 明 者 小 菅 宏 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井サイアナミツド株式会社大船技術研究所内

⑱ 発 明 者 細 谷 好 夫 東京都港区虎ノ門2丁目3番13号 三井サイアナミツド株式会社社内

⑲ 発 明 者 渡 辺 直 敬 東京都港区虎ノ門2丁目3番13号 三井サイアナミツド株式会社社内

⑳ 出 願 人 三井サイアナミツド株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目3番13号

㉑ 代 理 人 弁理士 井上 雅生

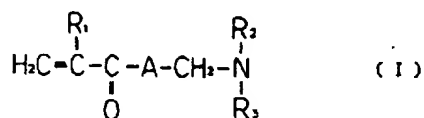
明 細 書

1. 発明の名称

紙の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



(ただし式中、 R_1 はHまたは CH_3 を、 R_2 、 R_3 は C_nH_{2n+1} で表わされるアルキル基を、 n は正の整数を、 A は $-O-CH_2-$ または $-NH-CH_2-CH_2-$ を示し、 R_1 、 R_2 、 R_3 は単量体が水に対して難溶性、または不溶性である範囲で選ばれる。)で表わされる単量体(I)および架橋剤、またはこれらと(メタ)アクリル酸エステル、アクリロニトリル、スチレンから選ばれる一種または二種以上の単量体(II)との混合物を、水中で乳化重合して得られた重合体エマルジョン、あるいは、これを酸、塩、または四級化剤と反応して得られた水膨

潤性重合体を紙料懸濁液に添加することを特徴とする紙の製造法。

2. 単量体(I)がジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項1記載の紙の製造法。

3. 酸が塩酸、硫酸、炭酸、スルファミン酸、リン酸、クエン酸から選択されることを特徴とする請求項1記載の紙の製造法。

4. 塩が硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化第2鉄から選択されることを特徴とする請求項1記載の紙の製造法。

5. 四級化剤がジメチル硫酸、ジエチル硫酸、塩化ベンジル、塩化メチル、エピクロロヒドリンから選択されることを特徴とする請求項1記載の紙の製造法。

6. 請求項1記載の重合体エマルジョン、あるいはこれを酸、塩、または四級化剤と反応して得られた水膨潤性重合体と、水溶性のビニル系重合体とを紙料懸濁液に添加することを特徴とする紙の製造法。

7. 水溶性のビニル系重合体が(メタ)アクリル酸基を10モル%以上含む、アニオン性アクリルアミド系共重合体である請求項6記載の紙の製造法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、特に製紙工業における填料または微細繊維の歩留り向上効果に優れた紙の製造法であり、また試薬の調製が容易な紙の製造法に関するものである。

従来の技術

一般に紙には、カオリン、炭酸カルシウム、二酸化チタン、クレー、タルクといった無機填料が含まれている。これらは紙の白色度、不透明度、印刷適性などを向上させることを目的として内添するものであり、乾燥紙中に数十%も含まれている場合がある。このような高填料紙を製造する際には、填料の歩留りの向上、製品収率の向上、または白水および排水処理負担の低減のための微細繊維の歩留り、定着率の改善などを図ることを目的として、歩留り向上剤や排水向上剤な

導体を併用する方法が開示されている。

発明が解決しようとする課題

しかしながら、先に例示した有機高分子化合物、無機化合物だけでは十分な歩留り効果が得られていない。またそれを併用したシステムについてもいくつかの問題点がある。

たとえばカチオン、アニオンの水溶性ポリマーを併用するデュアルシステムは、単独使用と比べてあまり歩留りが向上せず、二液を加えることによるコストアップが大きいことが問題である。

また、これらの水溶性ポリマーに共通する問題としては溶解に必要な時間が非常に長いことがある。

ベントナイト、コロイド状シリカといった無機化合物は、組成、粒子形状などに大きなばらつきがあるうえに、ベントナイトは比較的粒径が大きくて、表面積が不足していることで併用するポリマーもともに多くの添加量を必要とすることから、歩留り向上の効果は充分ではない。また、ベントナイト自体が有色であり、抄紙後の白色度が

どを用いるのが普通である。

このような目的のために、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリアミン、エピクロルヒドリン変成ポリアミドポリアミン、ポリアクリルアミド誘導体などの有機高分子化合物や、硫酸アルミニウムなどの無機化合物が用いられている。また近年は、これらの化合物の組合せによるいろいろなシステムが提案されている。

たとえばカチオン性のポリアクリルアミドとアニオン性のポリアクリルアミドを併用する方法はデュアルシステムとして公知である。

また無機化合物であるベントナイトを用いる方法も公知であり、特開昭55-152888では非イオン性ポリマーと、特開昭62-181598ではカチオン性ポリマーと併用する方法が開示されている。

さらに、コロイド状シリカとカチオン性ポリマーを併用する方法が、特開昭57-51900、特開昭62-15381、などに開示されている。

また特開昭63-235598では、水膨潤性のカチオン性重合体粒子と水溶性のポリアクリルアミド誘

やや低下する。

またコロイド状シリカは、極めて多くのカチオン性ポリマーを必要とする上、酸性の狭い領域でしか歩留り効果を示さないといった問題もある。また、価格も高いことからコストアップにもつながり不利である。

水膨潤性のカチオン性ポリマー粒子を用いる方法は、全て合成ポリマー粒子であり、ばらつきは比較的少ない。しかしながら、このポリマーの合成方法が油中水型エマルション重合であるため、系内に分散媒の油成分が混入することや、製品価格が高いこと、また、粉末よりも溶解時間は短いものの、いまだに長い時間と特殊な装置を必要とするといった問題点がある。また、粒子径も大きく表面積は充分でない。

課題を解決するための手段

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたもので、前記の重合体エマルションまたはこれを酸、塩、四級化剤と反応して得られた水膨潤性重合体を、またはこれらとビニル系重合体とを紙料懸濁

液に添加することにより、原料、微細繊維の歩留りが著しく向上するものである。

また、従来の歩留り向上剤が試薬調製に長時間を必要とするものであるのに対し、これを著しく短い時間で容易に行うことが可能となるものである。

作用

以下更に詳しく本発明を説明する。尚、本明細書に記載された「(メタ)アクリル」という用語は、アクリルおよびメタクリルのいずれをも意味するものとする。たとえば「(メタ)アクリル酸エステル」とはアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルのいずれをも意味するものである。

本発明の必須成分となる一般式(1)で表わされる単量体(I)としては、たとえばジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジイソプロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジイソブチ

ルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジトールアミノエチル(メタ)アクリレート、ジベンチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジネオペンチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジヘキシルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジオクチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジプロピルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジイソプロピルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジイソブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジトールアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジベンチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジネオペンチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジヘキシルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジオクチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

架橋剤としては、上記単量体(1)と共重合可能なものが用いられ、たとえばエチレングリコー

ルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,2-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルアミン、トリアリルアミン、ビニル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、などが挙げられ、その添加量は単量体

(1)に対して、0.005~5重量%、好ましくは、0.01~2重量%である。

0.005重量%未満では酸、塩、又は四級化剤と反応しても水膨潤性が得られず、5重量%超では吸水能が低下する。

選択的に用いられる単量体(II)としては、たとえばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、ネオペンチル(メタ)アクリレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデ

シル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、トルイル(メタ)アクリレート、キシリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-フェニルエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、 α -ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシ(メタ)アクリレート、2-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、3-メトキシプロピ

ル(メタ)アクリレート、2-エトキシプロピル(メタ)アクリレート、3-エトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-メトキシブチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、4-メトキシブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、2-スルフォエチル(メタ)アクリレート、2-スルフォプロピル(メタ)アクリレート、3-スルフォプロピル(メタ)アクリレート、2-スルフォブチル(メタ)アクリレート、

3-スルフォブチル(メタ)アクリレート、4-スルフォブチル(メタ)アクリレート、2-フォスフォエチル(メタ)アクリレート、2-フォスフォプロピル(メタ)アクリレート、3-フォスフォプロピル(メタ)アクリレート、2-フォスフォブチル(メタ)アクリレート、3-フォスフォブチル(メタ)アクリレート、4-フォスフォブチル(メタ)アクリレート、コハク酸エチル(メタ)アクリレート、フタル酸エチル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、トリクロロエチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル、アクリロニトリル、スチレンなどが挙げられ、その添加量は全単量体のうち0~10重量%であり、好ましくは0~50重量%である。

乳化重合に際し使用する界面活性剤としては、アニオン型、ノニオン型、カチオン型などの通常の界面活性剤が使用でき、たとえば、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルサルフェート、アルキルスルホン酸ソーダ、ポリオキシエチ

レンアルキルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、アルキルアミン、ベタイン型などが挙げられる。一般的には界面活性剤としてはアニオン型、ノニオン型の併用が凝固物の少ないより安定した乳化重合体を与える。

使用する重合触媒としては、過酸化物、アゾ化合物などの一般的なラジカル重合開始剤が用いられるが、水溶性の重合開始剤が特に好ましい。水溶性の重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酢酸、過酸化水素などの過酸化物、および2,2'-アゾビス-2-アミジノプロパン塩酸塩、4,4'-アゾビス-4-シアノベンタノイックアシッドなどのアゾ化合物が挙げられる。過酸化物を開始剤として使用する場合は、必要に応じて、適当な還元剤と共存させてレドックス系の開始剤として使用することも可能である。

重合は通常の乳化重合法でよく、得られた重合体の分子量は、用途により、各種程度のものを調整できる。たとえば平均分子量（粘度法）で10～100万程度のものが代表的である。

こうして得られた重合体エマルジョンがそのままでは水膨潤性を示さないが、酸、塩、または四級化剤と反応させることにより吸水して水膨潤性になることが特開平2-225507に示されている。

反応させる方法としては、あらかじめ酸を加えた水中にエマルジョンを添加してもよく、逆に水にエマルジョンを添加した乳化物に対し、酸を加えても良い。

好ましい酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、ギ酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、アジピン酸、スルファミン酸、トルエンスルホン酸などがあり、好ましい塩としては、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化第2族などの強酸弱塩基塩がある。

四級化剤としては、塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキ

ル、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル等の一般的なアルキル化剤が使用できる。

酸、塩または四級化剤の使用量は、重合体(1)に対して0.3～3.0当量、好ましくは0.5～2.0当量である。

本発明では、重合体エマルジョンまたはこれを酸、塩、四級化剤と反応して得られた水膨潤性重合体に対して、ビニル系重合体を併用すると高い歩留り効果が得られる。

このビニル系重合体としては公知の方法によって得られるアクリルアミド系重合体、アクリル酸エステル系重合体、ビニルエステル系重合体等のノニオン、アニオン、カチオン変性の各種重合体の使用が可能であり、好ましくはアクリルアミド系重合体である。

また、その組成としてはノニオンまたはアニオン性が好ましく、(メタ)アクリル酸基を10モル%以上含むアニオン性アクリルアミド系重合体が好ましい。

また、その溶液の極限粘度(η)が、30℃、

1N-HNO₃中で測定した値から求めて6～20程度のものが好ましく、6未満では粒子間の吸着架橋による凝集効果が少く、逆に多すぎると強い凝集効果によって抄紙した紙の地合が悪くなり好ましくない。

本発明において、重合体エマルジョンまたはこれを酸、塩、四級化剤と反応して得られた水膨潤性重合体の添加量は、紙料懸濁液中の固形分に対し、重合体固形分換算で0.005重量%～0.5重量%、好ましくは0.01～0.1重量%である。

添加濃度は、吸水性を示す粒子が完全に吸水している状態を使用するので、その水膨潤性が1000倍であれば、水に重合体固形分換算で0.1%以下に、500倍では0.2%以下に、2000倍では0.05%以下に希釈して用いることが好ましい。

添加方法としては、重合体エマルジョンとして添加する場合は適当な濃度に希釈して添加し、水膨潤性重合体として添加する場合には、添加する前に酸、塩または四級化剤と反応させてから添加してもよく、重合体エマルジョンを紙料懸濁液中

に添加してから、酸、塩または四級化剤を添加して懸濁液中で反応させてもよい。

また、水溶性のビニル系重合体を併用する場合には、その添加量は、紙料懸濁液中の固形分に対して、重合体固形分換算で0～0.3重量%、好ましくは0.003～0.1重量%である。過度に添加しても、凝集効果が出すぎて、懸濁物がフロック状となり、成紙の地合いを悪くしてしまう。添加方法としては、一般に重合体を水に希釈溶解して、0.1～1%程度の濃度とし、重合体エマルジョンまたは水膨潤性重合体を添加した後に添加する方法が歩留り向上性が良好である。

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例中の%は、ことわりの無い限り重量%を示す。

製造例1

攪拌器、冷却管、真空導入管および温度計を付帯した1.5ℓ4つ口フラスコに単量体(1)、炭

触媒、界面活性剤および蒸留水800gを仕込み、攪拌下、窒素ガスを通じて脱酸素した後、フラスコ内容物を所定の温度に保った。次に触媒を添加して、5時間重合を行い、乳白色の o/wエマルジョンを得た。仕込み量については表1に示す。

製造例2

製造例1と同様のフラスコに単量体(I)、架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレート0.4g、単量体(II)、エマルゲン913(花王製)8.0g、ニューコール271A(日本乳化剤製)4.0g、および蒸留水800gを仕込み、攪拌下、窒素ガスを通じて脱酸素した後、フラスコ内容物を15℃～20℃に保った。次に過硫酸アンモニウム0.8g、および亜硫酸水素ナトリウム0.2gを添加して15℃で5時間重合を行い、乳白色の o/wエマルジョンを得た。仕込み量については表2に示す。

また、併用するビニル系重合体としては、水溶液重合によって、得られたアクリルアミド/アクリル酸=90/10重量%の共重合物(〔η〕=14)(ポリマー1)、アクリルアミド単独重合物

(〔η〕=13)(ポリマー2)をまた、比較のために、アクリルアミド/2-メタアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド=75/25重量%の共重合物(〔η〕=10)(ポリマー3)、2-メタアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド単独重合物(〔η〕=8.5)(ポリマー4)を用いた。

(以下余白)

表1

	製 造 例								比較例
	A	B	C	D	E	F	G	H	
ジエチルアミノエチルメタクリレート	400	400	400	400	400		200	400	300
ジエチルアミノエチルアクリレート						400	200		
エチレングリコールジメタクリレート	0.4		0.4		0.4	0.4	0.4		40
N,N'-メチレンビスアクリルアミド		0.4		0.4				4.0	
エマルゲン913 1)	8	8	8	4	4	8	4	8	8
ニューコール271A 2)				4			4		
コータミン86P コンク 3)					4				
過硫酸アンモニウム	0.8	0.9		0.5	0.5	0.8	0.8	0.8	0.8
亜硫酸水素ナトリウム	0.2	0.2		0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2
V50 4)			1.2						
温度(℃)	15	15	50	20	20	15	25	15	15

1) エマルゲン913 花王製、

2) ニューコール271A 日本乳化剤製

3) コータミン86P コンク 花王製、

4) アゾビスアミジノプロパン塩酸塩 和光純薬

表2

	製 造 例									比 較 例		
	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	S	T	U
ジエチルアミノエチルメタクリレート	280	200	280	280	280	200	200	280	280	40	0	0
メチルメタクリレート	120	200		120					30	360	300	100
エチルメタクリレート			120	80								
ラウリルアクリレート					120	100						
2-エチルヘキシルメタクリレート						180			50		100	100
アクリロニトリル							200					
スチレン								120	120			200

実施例1～15、比較例1～12

製造例1、2で得られた重合体エマルジョンA～Q、および比較例R～Uと前記のビニル系重合体ポリマー1～4を用いて歩留り試験を行った。

尚、重合体エマルジョン、ポリマー等は固形分換算で0.1%になるように希釈または溶解して用いた。

紙料懸濁液は、MBKP（溶解度 400ml/C.S.F.）を0.8%に希釈し、ここに硫酸アルミニウム 1.5%、カチオン化澱粉 0.5%、填料として重質炭酸カルシウムエスカロン#800（三共精粉製）40%を添加してパルプスラリーとして用いた（ただし表示は対パルプの乾燥重量%である）。

このパルプスラリーに、まず重合体エマルジョンを添加し、十分に攪拌した後、併用する場合にはビニル系重合体を添加した。尚、重質炭酸カルシウムの歩留り試験は、ブリット式ダイナミックドレネージジャーテスター（スクリーン60メッシュ）を用い、800rpmにて行った。結果を表3に

示した。

実施例16～38、比較例13～16

製造例1、2で得られた重合体エマルジョンA～Qおよび比較例R～Uを酸、塩、四級化剤で反応させた水膨潤性重合体を固形分換算で0.1%になるように希釈して用いた他は上記の方法で行った。結果を表4に示した。

実施例39～61、比較例17～20

上記の方法において、酸、塩、四級化剤を紙料懸濁液に添加して反応させる他は上記の方法で行った。結果を表5に示した。

（以下余白）

表3

		参 照 向 上 例				品質改善カル シウムワッ パスリチン シモン (%)
		重合体 エマルション	添加量 (対バルブ%)	ビニル系 重合体	添加量 (対バルブ%)	
1	比	-	-	1	0.01	12.0
2	例	-	-	1	0.03	22.0
3	例	-	-	2	0.05	30.7
4	例	-	-	2	0.1	23.8
5	例	ポリマー3	0.15	1	0.05	32.9
6	例	ポリマー3	0.15	1	0.1	38.3
7	例	ポリマー4	0.1	1	0.05	40.2
8	例	ポリマー4	0.15	1	0.05	42.5
9	例	A	0.05	-	-	38.8
10	例	A	0.07	-	-	41.3
11	例	A	0.05	1	0.01	55.4
12	例	B	0.1	2	0.03	84.7
13	例	C	0.05	-	-	51.0
14	例	D	0.1	-	-	55.0
15	例	E	0.1	-	-	49.8
16	例	F	0.05	-	-	48.5
17	例	G	0.05	1	0.03	55.5
18	例	H	0.1	1	0.03	48.3
19	例	I	0.05	2	0.01	39.9
20	例	M	0.1	1	0.02	42.3
21	例	O	0.05	1	0.02	40.1
22	例	P	0.1	2	0.01	41.5
23	例	Q	0.1	2	0.01	39.8
24	例	R	0.1	-	-	15.8
25	例	S	0.1	-	-	16.8
26	例	T	0.1	-	-	12.5
27	例	U	0.1	-	-	13.8

表4

		参 照 向 上 例				品質改善カル シウムワッ パスリチン シモン (%)	酸、塩 硫酸化剤
		重合体 エマルション	添加量 (対バルブ%)	ビニル系 重合体	添加量 (対バルブ%)		
16	比	A	0.05	-	-	42.5	ジメチル硫酸
17	例	A	0.07	-	-	45.9	ジメチル硫酸
18	例	A	0.1	-	-	51.1	ジメチル硫酸
19	例	A	0.05	1	0.01	63.5	ジメチル硫酸
20	例	A	0.05	1	0.02	72.4	ジメチル硫酸
21	例	A	0.05	1	0.03	78.7	ジメチル硫酸
22	例	B	0.05	-	-	45.2	ジメチル硫酸
23	例	B	0.1	-	-	50.3	ジメチル硫酸
24	例	B	0.05	2	0.01	65.4	ジメチル硫酸
25	例	C	0.05	-	-	41.0	ジメチル硫酸
26	例	C	0.05	2	0.01	68.8	ジメチル硫酸
27	例	D	0.1	-	-	55.8	ジメチル硫酸
28	例	E	0.1	-	-	55.2	ジメチル硫酸
29	例	F	0.1	1	0.02	69.3	ジメチル硫酸
30	例	G	0.05	1	0.02	67.4	ジメチル硫酸
31	例	H	0.05	-	-	49.5	ジメチル硫酸
32	例	J	0.1	1	0.03	38.7	ジメチル硫酸
33	例	K	0.1	1	0.02	37.5	ジメチル硫酸
34	例	L	0.1	2	0.02	41.1	ジメチル硫酸
35	例	M	0.1	2	0.02	45.9	ジメチル硫酸
36	例	N	0.1	1	0.03	50.2	ジメチル硫酸
37	例	P	0.1	1	0.03	47.8	ジメチル硫酸
38	例	Q	0.1	1	0.02	45.3	ジメチル硫酸
39	例	R	0.1	1	0.03	21.6	ジメチル硫酸
40	例	S	0.1	1	0.03	13.7	ジメチル硫酸
41	例	T	0.1	2	0.03	19.8	ジメチル硫酸
42	例	U	0.1	2	0.03	17.5	ジメチル硫酸

LAI-OPEN PATENT GAZETTE

Laid-open No. 1992-185796 (JP4-185796A)

Laid-open Date: July 2, 1992

Examination: Unrequested

Title of the invention: Method for producing paper

Application No. 1990-302660

Filing Date: November 9, 1990

Inventors: Hiroshi Kosuge, et al.

C/o Mitsui Cyanamid Co.

1190, Kasama-cho, Sakae-ku, Yokohama City, Kanagawa
Pref.

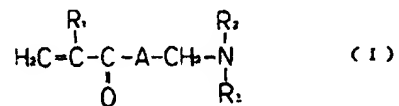
Applicant: Mitsui Cyanamid Co.

2-3-13, Toranomom, Minato-ku, Tokyo

Patent attorney: Masao Inoue

Claims:

(1) A method for producing paper, comprising the step of adding to a stock suspension, a polymer emulsion obtained by emulsion-polymerizing a monomer (I) represented by the following general formula:



(where R_1 denotes H or CH_3 ; R_2 and R_3 denote, respectively independently, an alkyl group represented by $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$; n denotes a positive integer; A denotes $-\text{O}-\text{CH}_2-$ or $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; and R_1 , R_2 and R_3 are selected to ensure that the monomer becomes slightly soluble or insoluble in water) and a crosslinking agent, or emulsion-polymerizing a mixture consisting of the monomer (I), a

crosslinking agent and one or more monomers (II) selected from (meth)acrylic esters, acrylonitrile and styrene, respectively in water, or adding to a stock suspension, a water-swellaable polymer obtained by letting the polymer emulsion react with an acid, salt or quaternizing agent.

(2) A method for producing paper, according to claim 1, wherein the monomer (I) is diethylaminoethyl (meth)acrylate.

(3) A method for producing paper, according to claim 1, wherein the acid is selected from hydrochloric acid, sulfuric acid, acetic acid, sulfamic acid, phosphoric acid and citric acid.

(4) A method for producing paper, according to claim 1, wherein the salt is selected from aluminum sulfate, aluminum chloride and ferric chloride.

(5) A method for producing paper, according to claim 1, wherein the quaternizing agent is selected from dimethylsulfuric acid, diethylsulfuric acid, benzyl chloride, methyl chloride and epichlorohydrin.

(6) A method for producing paper, comprising the step of adding to a stock suspension, the polymer emulsion or the water-swellaable polymer obtained by letting the polymer emulsion react with an acid, salt or quaternizing agent as set forth in claim 1, together with a water-soluble vinyl-based polymer.

(7) A method for producing paper, according to claim 6, wherein the water-soluble vinyl-based polymer is an anionic acrylamide-based copolymer containing 10 mol% or more of (meth)acrylic acid groups.

Detailed description of the invention:

[Industrial Field of Application]

The present invention relates to a method for producing paper excellent in the effect of enhancing the yield of a filler or fine fibers especially in the papermaking industry, and also relates to a method for producing paper, in which the production of the substance used in this case is easy.

[Prior art]

In general, paper contains an inorganic filler such as kaolin, calcium carbonate, titanium dioxide, clay or talc. Any of these fillers is added for the purpose of improving the whiteness, opacity, printability and the like of paper, and it can happen that ^{several} _^ tens of percent of a filler is contained in dry paper. In the case where paper with such a high filler content is produced, it is usually practiced to use a yield-enhancing agent, freeness-improving agent and the like for the purposes of enhancing the filler yield, enhancing the product yield, or enhancing the fine fiber yield and enhancing the fixing rate for decreasing the burden of collecting white water and treating waste water.

For these purposes, used are organic macromolecular compounds such as polyacrylamide, polyethyleneimine, polyamine, epichlorohydrin-modified polyamide-polyamine, and polyacrylamide derivatives, and inorganic compounds such as aluminum sulfate. Furthermore, in recent years, various systems formed by combining these compounds ^{were} ~~are~~ proposed.

For example, a method of using cationic polyacrylamide and

anionic polyacrylamide together is publicly known as a dual system.

A method of using bentonite that is an inorganic compound is also publicly known. JP55-152899 proposed a method of using it together with a nonionic polymer, and JP62-191598 proposed a method of using it together with a cationic polymer.

Furthermore, methods of using colloidal silica and a cationic polymer together ^{were} ~~are~~ disclosed in JP57-51900A, JP62-15391A, etc.

Moreover, JP63-235596A disclosed a method of using water-swellaable cationic polymer particles and a water-soluble polyacrylamide derivative together.

[Problems to be solved by the invention]

However, none of the aforesaid organic macromolecular compounds and inorganic compounds can provide a sufficient yield-enhancing effect. The systems using some of them together also have several problems.

For example, the dual system using a cationic water-soluble polymer and an anionic water-soluble polymer together has such problems that the yield cannot be enhanced greatly compared with that achieved by using either of the water-soluble polymers alone, and that using two liquids together raises the cost.

Furthermore, a problem common to these water-soluble polymers is that it takes a very long time for dissolving them.

Such inorganic compounds as bentonite and colloidal silica remarkably fluctuate in chemical composition, particle shape, etc. In addition, since bentonite has a relatively large particle size, it is insufficient in surface area, and must be used in a large

amount together with a large amount of a polymer. So, the yield-enhancing effect is not sufficient. Furthermore, bentonite per se is colored, and the produced paper rather degrades in whiteness.

Colloidal silica has such problems that a very large amount of a cationic polymer is necessary, and that it can exhibit the yield-enhancing effect only in a narrow acidic range. Furthermore, since it is expensive, it raises the cost, ^{thus being} ~~disadvantageously~~.

In the method of using water-swellaable cationic polymer particles, since the polymer particles are synthetic, they are relatively less irregular. However, since the polymer is synthesized by a water-in-oil emulsion-polymerization method, the use of the water-swellaable cationic polymer particles has such problems that the oil component as the dispersion medium strays ^{and} into the system, _^ that the product cost is high, and that a long time period and special equipment are necessary even though the dissolving time is shorter than that of a powder. Furthermore, since the particles also have a large size, their surface area is not sufficient.

[Means for solving the problems]

This invention has been completed in view of the aforesaid problems. In this invention, said polymer emulsion or said water-swellaable polymer obtained by letting it react with an acid, salt or quaternizing agent is added alone or together with a vinyl-based polymer, to a stock suspension, for remarkably enhancing the yields of the filler and fine fibers.

Moreover, though the production of the conventional yield-enhancing agents takes a long time period, the polymer emulsion or the water-swellable polymer used in this invention can be produced easily in a very short time period.

This invention is described below in detail. The term, "(meth)acryl," used in this specification means both acryl and methacryl. For example, a "(meth)acrylic ester" means both an acrylic ester and a methacrylic ester.

As examples of the monomer (I) represented by the general formula (I) as an essential ingredient of this invention, enumerated are diethylaminoethyl (meth)acrylate, dipropylaminoethyl (meth)acrylate, diisopropylaminoethyl (meth)acrylate, dibutylaminoethyl (meth)acrylate, diisobutylaminoethyl (meth)acrylate, di-t-butylaminoethyl (meth)acrylate, dipentylaminoethyl (meth)acrylate, dineopentylaminoethyl (meth)acrylate, dihexylaminoethyl (meth)acrylate, dioctylaminoethyl (meth)acrylate, diethylaminopropyl (meth)acrylamide, dipropylaminopropyl (meth)acrylamide, diisopropylaminopropyl (meth)acrylamide, dibutylaminopropyl (meth)acrylamide, diisobutylaminopropyl (meth)acrylamide, di-t-butylaminopropyl (meth)acrylamide, dipentylaminopropyl (meth)acrylamide, dineopentylaminopropyl (meth)acrylamide, dihexylaminopropyl (meth)acrylamide, dioctylaminopropyl (meth)acrylamide, etc.

As the crosslinking agent, a crosslinking agent copolymerizable with said monomer (I) can be used. As examples of

the crosslinking agent, enumerated are ethylene glycol di(meth)acrylate, diethylene glycol di(meth)acrylate, polyethylene glycol di(meth)acrylate, propylene glycol di(meth)acrylate, dipropylene glycol di(meth)acrylate, polypropylene glycol di(meth)acrylate, 1,2-butylene glycol di(meth)acrylate, 1,3-butylene glycol di(meth)acrylate, glycerol tri(meth)acrylate, pentaerythritol tetra(meth)acrylate, N,N'-methylenebis(meth)acrylamide, divinylbenzene, divinyl ether, diallyl phthalate, diallyl maleate, diallylamine, triallylamine, vinyl (meth)acrylate, allyl (meth)acrylate, glycerol di(meth)acrylate, trimethylolpropane tri(meth)acrylate, 2-hydroxy-3-acryloyloxypropyl methacrylate, neopentyl glycol di(meth)acrylate, etc. The added amount of the crosslinking agent is in a range from 0.005 to 5 wt%, preferably 0.01 to 2 wt% based on the weight of the monomer (I).

In the case where the amount of the crosslinking agent is less than 0.005 wt%, even if it reacts with an acid, salt or quaternizing agent, water swellability cannot be obtained. In the case where the amount is more than 5 wt%, water absorbability declines.

As examples of the monomer (II) selectively used in this invention, enumerated are (meth)acrylic esters such as methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, n-propyl (meth)acrylate, isopropyl (meth)acrylate, n-butyl (meth)acrylate, isobutyl (meth)acrylate, t-butyl (meth)acrylate, n-pentyl (meth)acrylate, neopentyl (meth)acrylate, cyclopentyl (meth)acrylate, n-hexyl (meth)acrylate, cyclohexyl (meth)acrylate, n-octyl (meth)acrylate,

isooctyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate, n-decyl
 (meth)acrylate, isodecyl (meth)acrylate, lauryl (meth)acrylate,
 tridecyl (meth)acrylate, stearyl (meth)acrylate, isostearyl
 (meth)acrylate, behenyl (meth)acrylate, phenyl (meth)acrylate,
 toluyll (meth)acrylate, xylyl (meth)acrylate, benzyl
 (meth)acrylate, 2-phenylethyl (meth)acrylate, isobornyl
 (meth)acrylate, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl
 (meth)acrylate, 3-hydroxypropyl (meth)acrylate, 2-hydroxybutyl
 (meth)acrylate, 3-hydroxybutyl (meth)acrylate, 4-hydroxybutyl
 (meth)acrylate, p-hydroxyphenyl (meth)acrylate, glycerol
 mono(meth)acrylate, 2-methoxyethyl (meth)acrylate, 2-ethoxyethyl
 (meth)acrylate, 2-butoxyethyl (meth)acrylate, 2-phenoxy
 (meth)acrylate, 2-methoxypropyl (meth)acrylate, 3-methoxypropyl
 (meth)acrylate, 2-ethoxypropyl (meth)acrylate, 3-ethoxypropyl
 (meth)acrylate, 2-methoxybutyl (meth)acrylate, 3-methoxybutyl
 (meth)acrylate, 4-methoxybutyl (meth)acrylate,
 tetrahydrofurfuryl (meth)acrylate, methoxydiethylene glycol
 (meth)acrylate, methoxytriethylene glycol (meth)acrylate,
 methoxydipropylene glycol (meth)acrylate, polyethylene glycol
 mono(meth)acrylate, polypropylene glycol mono(meth)acrylate,
 polybutylene glycol mono(meth)acrylate, dimethylaminoethyl
 (meth)acrylate, dimethylaminopropyl (meth)acrylate,
 dimethylaminobutyl (meth)acrylate, 2-sulfoethyl (meth)acrylate,
 2-sulfopropyl (meth)acrylate, 3-sulfopropyl (meth)acrylate,
 2-sulfobutyl (meth)acrylate, 3-sulfobutyl (meth)acrylate,
 4-sulfobutyl (meth)acrylate, 2-phosphoethyl (meth)acrylate,

2-phosphopropyl (meth)acrylate, 3-phosphopropyl (meth)acrylate, 2-phosphobutyl (meth)acrylate, 3-phosphobutyl (meth)acrylate, 4-phosphobutyl (meth)acrylate, ethyl succinate (meth)acrylate, ethyl phthalate (meth)acrylate, 3-chloro-2-hydroxypropyl (meth)acrylate, and trichloroethyl (meth)acrylate, acrylonitrile, styrene, etc. The added amount of the monomer (II) is in a range from 0 to 70 wt%, preferably 0 to 50 wt% based on the total weight of all the monomers.

As the surfactant used for emulsion polymerization, an ordinary anionic, nonionic or cationic surfactant can be used. As the examples of the surfactant, enumerated are sodium alkylbenzenesulfonates, alkyl sulfates, sodium alkylsulfonates, polyoxyethylene alkyl ether sulfates, polyoxyethylene alkyl phenyl ether sulfates, polyoxyethylene alkyl ethers, polyoxyethylene alkyl phenyl ethers, alkylamines, betaine type, etc. In general, using an anionic surfactant and a nonionic surfactant together gives a more stable emulsion polymer with a small condensate content.

As the polymerization catalyst used, a general radical polymerization initiator such as a peroxide or azo compound is used, but a water-soluble polymerization initiator is especially preferred. As examples of the water-soluble polymerization initiator, enumerated are peroxides such as ammonium persulfate, potassium persulfate, peracetic acid and hydrogen peroxide, and azo compounds such as 2,2'-azobis-2-amidinopropane hydrochloride, and 4,4'-azobis-4-cyanopentanoic acid. In the case where a peroxide is used as an initiator, as required, an adequate reducing

agent can also coexist for use as a redox initiator.

The polymerization can be carried out by an ordinary emulsion polymerization method, and the molecular weight of the obtained polymer can be selected to suit the application. A typical range of the average molecular weight (viscosity method) is from about 10 to about one million.

The polymer emulsion obtained like this does not show water swellability as it is, but JP2-225507A describes that if it is made to react with an acid, salt or quaternizing agent, the reaction product can absorb water to swell.

As for the reaction method, the polymer emulsion can be added to water containing an acid beforehand, or on the contrary, an acid can also be added to a mixture consisting of water and the polymer emulsion.

As preferred examples of the acid, enumerated are hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid, acetic acid, formic acid, maleic acid, fumaric acid, citric acid, tartaric acid, adipic acid, sulfamic acid, toluenesulfonic acid, etc. As preferred examples of the salt, enumerated are strong acidic weak basic salts such as aluminum sulfate, aluminum chloride, ferric chloride, etc.

As examples of the quaternizing agent, enumerated are alkyl halides such as methyl chloride, ethyl chloride, methyl bromide, and methyl iodide, and general alkylating agents such as dimethyl sulfate and diethyl sulfate.

The used amount of the acid, salt or quaternizing agent is in a range from 0.3 to 3.0 equivalents, preferably 0.5 to 2.0

equivalents based on the amount of the polymer (I).

In this invention, if a vinyl-based polymer is used together with a polymer emulsion or a water-swellable polymer obtained by letting the polymer emulsion react with an acid, salt or quaternizing agent, a high yield-enhancing effect can be obtained.

As the vinyl-based polymer, enumerated are various non-modified, anion-modified or cation-modified polymers obtained by publicly known methods such as acrylamide-based polymers, acrylic ester-based polymers, and vinyl ester-based polymers. Preferred is an acrylamide-based polymer.

It is preferred that the composition is nonionic or anionic, and an anionic acrylamide-based polymer containing 10 mol% or more of (meth)acrylic acid groups is preferred.

It is preferred that the intrinsic viscosity $[\eta]$ of the solution of the vinyl-based polymer is in a range from about 6 to about 20 as a value obtained from the value measured in 1N-NaNO₃ at 30°C. If the intrinsic viscosity is less than 6, the cohesion effect due to the adsorptive crosslinking between particles is small, and it is not preferred that the viscosity is too large on the contrary, since the resulting strong cohesion effect aggravates the formation of the produced paper.

In this invention, the added amount of the polymer emulsion or the water-swellable polymer obtained by letting the polymer emulsion react with an acid, salt or quaternizing agent is in a range from 0.005 wt% to 0.5 wt%, preferably 0.01 to 0.1 wt% as the solid content of the polymer, based on the solid content of the

stock suspension.

As for the concentration, since the polymer emulsion or water-swellaable polymer is used in such a state that water-absorbable particles perfectly absorb water, it is preferred that the polymer emulsion or water-swellaable polymer is diluted to 0.1% or less as the solid content of the polymer, using water if the water swellability is 1000 times, or to 0.2% or less if the swellability is 500 times, or to 0.05% or less if the swellability is 2000 times.

As for the adding method, in the case where the polymer emulsion is added, it is diluted to an adequate concentration before it is added. In the case where the water-swellaable polymer is added, the water-swellaable polymer obtained by letting the water emulsion react with an acid, salt or quaternizing agent can be added, or an acid, salt or quaternizing agent can also be added to the stock suspension that already contains the polymer emulsion.

In the case where the water-soluble vinyl-based polymer is used together, the added amount of the water-soluble vinyl-based polymer is in a range from 0 to 0.3 wt%, preferably 0.003 to 0.1 wt% as the solid content of the polymer, based on the solid content of the stock suspension. If the amount is too large, the cohesion effect is too large, causing the suspended solid to be like flock, thereby aggravating the formation of the produced paper. As for the adding method, in general, the polymer is diluted and dissolved using water to a concentration of about 0.1 to about 1%, and the polymer emulsion or water-swellaable polymer is added, being

followed by the addition of the water-soluble vinyl-based polymer. This method assures good yield enhancement.

[Examples]

This invention is described below particularly based on examples, but is not limited thereto or thereby. In the examples, % means wt% unless otherwise stated.

Production Example 1

A 1.5-liter four-neck flask equipped with a stirrer, condensing tube, nitrogen-introducing tube and thermometer was charged with a monomer (I), crosslinking agent, surfactant and 800 g of distilled water, and with stirring, nitrogen gas was introduced for removing oxygen. The content of the flask was kept at a predetermined temperature. Then, a catalyst was added to carry out polymerization for 5 hours, for obtaining a milky white oil-in-water emulsion. The charged amounts are shown in Table 1.

Production Example 2

The same flask as used in Production Example 1 was charged with a monomer (I), 0.4 g of ethylene glycol dimethacrylate as a crosslinking agent, monomer (II), 8.0 g of Emulgen 913 (produced by Kao Corp.), 4.0 g of Nyukol 271A (produced by Nippon Nyukazai Co., Ltd.), and 800 g of distilled water, and with stirring, nitrogen gas was introduced for removing oxygen. The content of the flask was kept in a temperature range from 15°C to 20°C. Then, 0.8 g of ammonium persulfate, and 0.2 g of sodium hydrogensulfite were added, and polymerization was carried out for 5 hours, to obtain a milky white oil-in-water emulsion. The charged amounts are shown in

Table 2.

The vinyl-based polymers used were acrylamide/acrylic acid = 90/10 wt% copolymer ($[\eta] = 14$) (polymer 1), acrylamide homopolymer ($[\eta] = 13$) (polymer 2), acrylamide/(2-methacryloyloxyethyl)trimethylammonium chloride = 75/25 wt% ($[\eta]$) (polymer 3) for comparison, and (2-methacryloyloxyethyl)trimethylammonium chloride homopolymer ($[\eta] = 8.5$) (polymer 4) for comparison, respectively obtained by aqueous solution polymerization.

Table 1

	Production Example									Comparative example
	A	B	C	D	E	F	G	H	R	
Diethylaminoethyl methacrylate	400	400	400	400	400		200	400	360	
Diethylaminoethyl acrylate						400	200			
Ethylene glycol dimethacrylate	0.4		0.4		0.4	0.4	0.4		40	
N,N'-methylenebisacrylamide		0.4		0.4				0.4		
Emulgen 913 (1)	8	8	8	4	4	8	4	8	8	
Nyukol 271A (2)				4			4			
Quartamin 86P Cong (3)					4					
Ammonium persulfate	0.8	0.9		0.5	0.5	0.8	0.8	0.8	0.8	
Sodium hydrogensulfite	0.2	0.2		0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	
V50 (4)			1.2							
Temperature (°C)	15	15	50	20	20	15	25	15	15	

- (1) Emulgen 913 produced by Kao Corp.
- (2) Nyukol 271A produced by Nippon Nyukazai Co., Ltd.
- (3) Quartamin 86P Cong produced by Kao Corp.
- (4) Azobisamidinopropane hydrochloride produced by Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

Table 2

	Production Example									Comparative Example		
	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	S	T	U
Diethylaminoethyl methacrylate	280	200	280	200	280	200	200	280	200	40	0	0
Methyl methacrylate	120	200		120					30	360	300	100
Ethyl methacrylate			120	80								
Lauryl acrylate					120	100						
2-ethylhexyl methacrylate						100			50		100	100
Acrylonitrile							200					
Styrene								120	120			200

Working Examples 1 to 15 and Comparative Examples 1 to 12

The polymer emulsions A to Q and comparative polymer emulsions R to U obtained in Production Examples 1 and 2 and said vinyl-based polymers 1 to 4 were used for yield tests.

The polymer emulsions, polymers and the like were diluted or dissolved to a solid content of 0.1%.

The stock suspension used was a pulp slurry obtained by diluting NBKP (with a freeness of 400 ml/C.S.F.) to 0.8%, and adding 1.5% of aluminum sulfate, 0.5% of cationized starch and 40% of heavy calcium carbonate Escalon #800 as a filler (produced by Sankyo Seifun K.K.) to the diluted NBKP. (Each value indicates dry wt% based on the weight of pulp.)

To the pulp slurry, at first a polymer emulsion was added, and the mixture was sufficiently stirred. Then, a vinyl-based polymer, when used, was added. For the heavy calcium carbonate yield test, a Britt Dynamic Drainage Jar Tester (screen 60-mesh) was used at 800 rpm. The results are shown in Table 3.

Working Examples 16 to 38 and Comparative Examples 13 to 16

Tests were carried out as described for the above-mentioned

examples, except that the water-swellable polymers obtained by letting the polymer emulsions A to Q and comparative polymer emulsions R to U obtained in Production Examples 1 and 2 react with an acid, salt or quaternizing agent were diluted to a solid content of 0.1%. The results are shown in Table 4.

Working Examples 39 to 61 and Comparative Examples 17 to 20

Tests were carried out as described for the above examples, except that an acid, salt or quaternizing agent was added to the stock suspension for reaction. The results are shown in Table 5.

Table 3

	Yield-enhancing agent				Heavy calcium carbonate one-pass retention
	Polymer emulsion	Added amount (% based on amount of pulp)	Vinyl based polymer	Added amount (% based on amount of pulp)	
Comparative Example 1	-	-	1	0.01	12.0
Comparative Example 2	-	-	1	0.03	22.0
Comparative Example 3	-	-	2	0.05	30.7
Comparative Example 4	-	-	2	0.1	23.8
Comparative Example 5	Polymer 3	0.15	1	0.05	32.9
Comparative Example 6	Polymer 3	0.15	1	0.1	36.3
Comparative Example 7	Polymer 4	0.1	1	0.05	40.2
Comparative Example 8	Polymer 4	0.15	1	0.05	42.5
Working Example 1	A	0.05	-	-	36.9
Working Example 2	A	0.07	-	-	41.3
Working Example 3	A	0.05	1	0.01	55.4
Working Example 4	B	0.1	2	0.03	64.7
Working Example 5	C	0.05	-	-	51.0
Working Example 6	D	0.1	-	-	55.0
Working Example 7	E	0.1	-	-	49.8
Working Example 8	F	0.05	-	-	48.5
Working Example 9	G	0.05	1	0.03	55.5
Working Example 10	H	0.1	1	0.03	49.3
Working Example 11	I	0.05	2	0.01	39.9
Working Example 12	M	0.1	1	0.02	42.3
Working Example 13	O	0.05	1	0.02	40.1
Working Example 14	P	0.1	2	0.01	41.5
Working Example 15	Q	0.1	2	0.01	39.8
Comparative Example 9	R	0.1	-	-	15.8
Comparative Example 10	S	0.1	-	-	16.9
Comparative Example 11	T	0.1	-	-	12.5
Comparative Example 12	U	0.1	-	-	13.9

Table 4

	Yield-enhancing agent				Heavy calcium carbonate one-pass retention	Acid, salt or quarternizing agent
	Polymer emulsion	Added amount (% based on amount of pulp)	Vinyl based polymer	Added amount (% based on amount of pulp)		
Working Example 16	A	0.05	-	-	42.5	Dimethyl-sulfuric acid
Working Example 17	A	0.07	-	-	45.3	Dimethyl-sulfuric acid
Working Example 18	A	0.1	-	-	51.1	Diethyl-sulfuric acid
Working Example 19	A	0.05	1	0.01	63.5	Diethyl-sulfuric acid
Working Example 20	A	0.05	1	0.02	72.4	Hydrochloric acid
Working Example 21	A	0.05	1	0.03	76.7	Hydrochloric acid
Working Example 22	B	0.05	-	-	45.2	Hydrochloric acid
Working Example 23	B	0.1	-	-	53.3	Hydrochloric acid
Working Example 24	B	0.05	2	0.01	65.4	Dimethyl-sulfuric acid
Working Example 25	C	0.05	-	-	41.0	Dimethyl-sulfuric acid
Working Example 26	C	0.05	2	0.01	66.9	Dimethyl-sulfuric acid
Working Example 27	D	0.1	-	-	55.8	Acetic acid
Working Example 28	E	0.1	-	-	55.2	Acetic acid
Working Example 29	F	0.1	1	0.02	69.3	Sulfamic acid
Working Example 30	G	0.05	1	0.02	67.4	Sulfamic acid
Working Example 31	H	0.05	-	-	49.5	Sulfamic acid
Working Example 32	J	0.1	1	0.03	38.7	Aluminum chloride
Working Example 33	K	0.1	1	0.02	37.5	Aluminum chloride
Working Example 34	L	0.1	2	0.02	41.1	Aluminum chloride
Working Example 35	M	0.1	2	0.02	45.9	Dimethyl-sulfuric acid
Working Example 36	N	0.1	1	0.03	50.2	Dimethyl-sulfuric acid
Working Example 37	P	0.1	1	0.03	47.8	Dimethyl-sulfuric acid
Working Example 38	Q	0.1	1	0.02	45.3	Dimethyl-sulfuric acid
Comparative Example 13	R	0.1	1	0.03	21.6	Dimethyl-sulfuric acid
Comparative Example 14	S	0.1	1	0.03	13.7	Dimethyl-sulfuric acid
Comparative Example 15	T	0.1	2	0.03	19.8	Dimethyl-sulfuric acid
Comparative Example 16	U	0.1	2	0.03	17.5	Dimethyl-sulfuric acid

Table 5

	Yield-enhancing agent				Heavy calcium carbonate one-pass retention	Acid, salt or quarternizing agent
	Polymer emulsion	Added amount (% based on amount of pulp)	Vinyl based polymer	Added amount (% based on amount of pulp)		
Working Example 39	A	0.05	-	-	40.1	Hydrochloric acid
Working Example 40	A	0.07	-	-	42.8	Hydrochloric acid
Working Example 41	A	0.1	-	-	50.9	Aluminum chloride
Working Example 42	A	0.05	1	0.01	61.5	Aluminum chloride
Working Example 43	A	0.05	1	0.02	69.7	Aluminum chloride
Working Example 44	A	0.05	1	0.03	70.2	Sulfamic acid
Working Example 45	B	0.05	-	-	43.8	Sulfamic acid
Working Example 46	B	0.05	-	-	50.4	Acetic acid
Working Example 47	B	0.1	2	0.01	64.7	Acetic acid
Working Example 48	C	0.05	-	-	40.9	Acetic acid
Working Example 49	C	0.05	2	0.01	60.3	Acetic acid
Working Example 50	D	0.1	-	-	52.5	Hydrochloric acid
Working Example 51	D	0.1	1	0.02	58.6	Hydrochloric acid
Working Example 52	E	0.1	1	0.01	65.4	Sulfuric acid
Working Example 53	F	0.1	2	0.01	63.1	Sulfuric acid
Working Example 54	G	0.05	-	-	49.5	Citric acid
Working Example 55	H	0.05	1	0.03	62.8	Citric acid
Working Example 56	I	0.1	2	0.02	35.7	Aluminum chloride
Working Example 57	J	0.1	1	0.02	33.9	Aluminum chloride
Working Example 58	L	0.1	2	0.03	39.8	Aluminum chloride
Working Example 59	N	0.1	2	0.03	37.5	Acetic acid
Working Example 60	O	0.1	2	0.03	42.9	Acetic acid
Working Example 61	P	0.1	1	0.02	48.5	Acetic acid
Comparative Example 17	R	0.1	1	0.03	22.9	Sulfamic acid
Comparative Example 18	S	0.1	1	0.03	11.6	Sulfamic acid
Comparative Example 19	T	0.1	2	0.03	18.5	Sulfamic acid
Comparative Example 20	U	0.1	2	0.03	16.6	Sulfamic acid

As can be seen from Table 3, compared with Comparative

Examples 1 to 4 respectively using polymer 1 or 2 alone, the respective working examples are excellent in the yield of heavy calcium carbonate.

Furthermore, in the case where a polymer emulsion obtained by using an excessive amount of a crosslinking agent is used as in Comparative Example 9 or in the case where a polymer emulsion obtained by using a very small amount of a monomer (I) is used as in Comparative Examples 10 to 12, a sufficient yield-enhancing effect cannot be obtained.

As can be seen from Tables 4 and 5, in the case where a polymer emulsion containing a very small amount of a monomer (I) is used as in the comparative polymer emulsions S to U, the yield-enhancing effects are low compared with those of working examples. Furthermore, in comparison with Table 3, a polymer emulsion made to react with an acid, salt or quaternizing agent gives a more excellent yield-enhancing effect.

[Effects of the invention]

The method of this invention is more excellent in the effect of enhancing the yields of filler, fine fibers and the like in the stock suspension than the conventional methods, and allows very easy production of the polymer emulsion or the water-swellaable polymer used in the method of this invention. So, such effects as the yield stabilization in the papermaking process, the decrease of chemicals used, and the decrease in the burden of collecting white water and treating the waste water can be improved to allow technical improvement in the papermaking process.